

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-127463
(43)Date of publication of application : 16.05.1990

(51)Int.Cl.

C08L 71/12
C08L 15/00

(21)Application number : 63-280329

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 08.11.1988

(72)Inventor : ITO FUMISAKU

(54) POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition, good in compatibility and excellent in moldability, chemical resistance, etc., by blending a melt kneaded mixture of a polyphenylene ether resin with a monomer (oligomer) having ≥ 2 amino groups with a modified elastomer.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending (A) 5-95 pts.wt. melt kneaded mixture of 100 pts.wt. polyphenylene ether resin, preferably a resin prepared by copolymerizing 2,6-dimethylphenol with 2,3,6-trimethylphenol and having 0.3-3 intrinsic viscosity with (B) 0.01-10 pts.wt. monomer (oligomer) having ≥ 2 amino groups in the molecule (e.g., hexamethylenediamine) and (C) 5-95 pts.wt. modified elastomer (e.g., maleic anhydride-modified hydrogenated styrene-butadiene block copolymer) and optionally other polymers (preferably polyamide), antioxidant, heat stabilizer, etc., and melt kneading the resultant blend.

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-127463

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 71/12
15/00

識別記号

L Q P
L B R

庁内整理番号

7311-4 J
6770-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

⑯ 特願 昭63-280329

⑰ 出願 昭63(1988)11月8日

⑱ 発明者 伊藤文策 東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル 宇部興産株式会社東京本社内

⑲ 出願人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

印月 滋田 勝

1. 発明の名称

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) (a) ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部と

(b) 分子中にアミノ基を2ヶ以上有するモノマーまたはオリゴマー0.01~1.0重量部

との熔融混練物5~9.5重量部と

(B) 变性エラストマー5~9.5重量部

とからなる組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン、ポリブタジエンを主成分とする樹脂組成物に関する。

本発明の組成物は、機械部品、自動車部品、電気・電子部品など広い分野で使用される。

【従来の技術および問題点】

ポリフェニレンエーテル樹脂は、良好な機械的特性を有するが、成形性、耐薬品性、耐衝撃性

が悪い欠点がある。これらを改良する目的で、

ポリアミド、ABS、ポリエチレン(USP-4123410)、ポリカーボ(特公昭56-29899号)、ポリオレフィン(特開昭57-108153号、特開昭59-140256号)

とのアロイが検討されているが、未だ問題点が多い。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、

(A) (a) ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部と

(b) 分子中にアミノ基を2ヶ以上有するモノマーまたはオリゴマー0.01~1.0重量部

との熔融混練物5~9.5重量部と

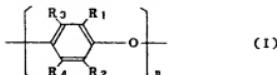
(B) 变性エラストマー5~9.5重量部

とからなる組成物。

により上記問題点を解決した。

本発明におけるポリフェニレンエーテル樹脂

(PPE樹脂)は、一般式 (I) で示される。



式中、R₁ および R₂ はそれぞれ炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基、炭化水素オキシ基、ハロゲン化水素基、ハロゲン化炭化水素オキシ基から選ばれる 1 個の基であり、R₃ および R₄ はそれぞれ炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基から選ばれる 1 個の基または水素原子である。また、n は重合度である。

これらの樹脂は、次のフェノール化合物を重合することにより得られる。

フェノール化合物の具体例としては、2,6-ジメチルフェノール、2,6-ジエチルフェノール、2-メチル-6-エチルフェノール、2-メチル-6-フェニルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2,6-ジブチルフェノール、2-メチル-6-ブロピルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノールなどがある。これらのフェノール化合物は、単独でも、併用しても使用することができる。最も好ましいPPE樹脂としては、2,6-ジメチルフェノールから得られるポリフェニレンエーテル、および2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールあるいは2,6-ジフェニルフェノールとの共重合によって得られるポリフェニレンエーテルである。使用されるPPE樹脂の極限粘度 (η_{sp}) (クロロホルム 0.5% 溶液、30°C) は 0.3 から 3.0 が好ましい。また、PPE樹脂にスチレン系モノマーが共重合したものや、スチレン系重合体を混合したものも使用できる。

本発明で使用するスチレン系モノマーは、スチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、ジクロスチレン、プロムスチレン、ジプロムスチレン、P-*t*-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニ

ルナフタレンなどがあり、これ等の中ではスチレンが最も好ましい。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂はパーオキサイドで加熱処理されたものも用いることができる。

本発明における分子中にアミノ基を 2 つ以上有するモノマーまたはオリゴマーとは、末端または側鎖にアミノ基に有するものである。

一般式、H₂N(R)NH₂ で示される時は、R 中にアミド基を含むポリアミドのオリゴマー、ジエン系ゴム類、ジエン系の共重合体のオリゴマーなども含まれる。モノマーとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、1,3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、イソホロジアミン、ジアミノジシクロヘキシルアミン、N-アミノエチルビペラジン、ムーキシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノフェニルスルホンなどが挙げられる。

本発明に使用するエラストマーとは、ポリフェ

ニレンエーテル樹脂の常温における引張弹性率より低い弹性率を有するものである。

エラストマーとしては、公知のスチレン系、オレフィン系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、塩化ビニル系、塩素化ポリエチレン系、1,2-ポリブタジエン系、フッ素系、アイオノマーおよびエチレン・プロピレンゴム、ブチルゴム、スチレン・ブタジエンゴム・アクリルニトリルゴムなどのゴム類などが用いられる。

スチレン系の具体例としては、スチレン・ブタジエン・スチレンブロックコポリマー、スチレン・イソブレン・スチレンブロックコポリマー、スチレン・エチレンスチレンブロックコポリマーなどがある。オレフィン系の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルベンテン-1などのエチレン系オレフィンの単独重合体および共重合体、これらエチレン系オレフィンと1,4-ヘキサジエン、ベンタジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデ

ン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエンとの共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、およびエチレン・酢酸ビニル共重合体がある。ウレタン系の具体例としては、ポリウレタンーカプロラクトン・ブラックコポリマー、ポリウレタンーアジビン酸ブロックコポリマーなどがあり、市販品としてはエラストラン（日本エラストラン社製）がある。ポリエステル系の具体例としては、ブチレンテレフタレート・テトラメチレンエーテルグリコールブロックコポリマーなどがあり、市販品としてはハイトレル（東レ・デュポン社製）、ペルブレン（東洋紡織社製）などがある。ポリアミド系の具体例としては、ポリエステルアミド、ポリエーテルアミド、ポリエステルエーテルアミドなどがあり、市販品としてはグリラックス（日本インキ社製）、ノバミット（三変化成社製）などがある。塩化ビニル系の具体例としては、スミフレックス（住友ペークライト社製）、サンブレン（三菱モンサン

ト化成社製）などがある。塩素化ポリエチレン系の具体例としては、クロロスルファン化ポリエチレンなどがある。1,2-ボリブタジエン系の具体例としては、その水添物の他、例えばスチレン、ブタジエンとの共重合体などがあり、市販品としてはJ S R R B（日本合成ゴム社製）などがある。フッ素系の具体例としては、フッ化ビニリデン・六フッ化ブロビレン共重合体、三フッ化エチレン・フッ化エチレン共重合体などがある。アイオノマーの具体例としては、エチレン-エチルアクリレート共重合体をナトリウム、亜鉛などの金属で架橋したデュポンのサーリン（商品名）などがある。

エラストマーを変性する変性剤は、不飽和カルボン酸およびこれらの誘導体、すなわち無水物、金属塩などである。具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ナジック酸、アルケニルコハク酸、デセニルサクシニッカ酸などの誘導体である。また、塩化アクリロイル、1-アクリロイルベンゾトリアゾール、1-アクリロイ

ルフタルイミド、メタアクリロイルベンゾトリアゾールなども用いられる。

変性方法は、変性剤、エラストマーおよびバーオキサイドをドライブレンド後溶融混練するか、溶媒に溶解して変性することもできる。

本発明においては、他ポリマーを併用することができる。これらの内では特にポリアミドが好ましい。ポリアミドとしては、アミノ酸、ラクタムまたはジアミンとジカルボン酸をモノマーとして重合されたものである。

モノマーの具体例としては、6-アミノカプロン酸、1,1-アミノウンデカ酸、1,2-アミノデカ酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-/2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミ

ノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3、5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)ブロパン、ビス(アミノプロピル)ビペラジン、アミノエチルビペラジンなどのジアミンとジアビン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸などのジカルボン酸との組合せたものがある。

これらのモノマーより得られるポリアミド樹脂の具体例として、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6・10、ナイロン6・11、ナイロン6・12、ナイロン12、ナイロンMXD・6、およびこれらの共重合ポリアミドな

どがある。これらのポリアミド樹脂は単独でも2種類以上を混合しても用いることができる。本発明で使用されるポリアミド樹脂としては、これらの中ではナイロン6やナイロン6.6が特に好ましい。これらの数平均分子量は8000以上あればよく、より好ましくは10000~50000の範囲のものである。

本発明の組成物の製法は、(a),(b),(B)をドライブレンドして溶融混練してもよいが、(a),(b)をあらかじめ溶融混練するのが好ましい。また、ポリアミドなどの他のポリマーを添加するとき、(A)に(B)と他のポリマーとの溶融混練物を溶融混練するのが好ましい。

本発明で使用される強化材、充填剤の具体例としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、空化ホウ素繊維、空化ケイ素繊維、ホウ素繊維、ステンレス、アルミニウム、チタン、鋼、しんちゅう、マグネシウムなどの金属繊維、およびポリアミド、フッ素樹

ルシノール、ナリシレート、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノンなどの紫外線吸収剤、ステアリン酸およびその塩、ステアリルアルコールなどの難燃剤、ハロゲン系、リン酸エステル系、メラミンあるいはシアヌリル系の難燃剤、難燃助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリアルキレングリコールなどの帯電防止剤、結晶化促進剤、染料、顔料などの顔料剤を一種以上添加することも可能である。

本発明樹脂組成物の製造方法は、押出機、パンパリーミキサー、ニーダーなどの通常の溶融混練加工装置によって行うことができ、さらに、射出成形、圧縮成形、押出成形などによって各種用途の成形品に加工することができる。

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。

実施例および比較例に記載する引張強度、伸び、衝撃強度、熱変形温度および平均分散粒子径の測定法は次のとおりである。

(1) 引張強度率

脂、ポリエスチル、アクリル樹脂などの有機質繊維、鋼、鉄、ニッケル、亜鉛、すず、鉛、ステンレス、アルミニウム、金、銀などの金属粉末、ヒュームドシリカ、ケイ酸アルミニウム、ガラスビーズ、カーボンブラック、石英粉末、タルク、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、ケイソウ土などがある。織維状物質は、平均織維径が5~50μm、織維長が50μm~60mmのものが使用できる。これらの強化材、充填剤は、公知のシランカップリング剤やチタニオキドカッピング剤で表面処理したものも使用できる。

強化材、充填剤の使用量は、本発明の熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して1~300重量部、好ましくは10~250重量部である。

これらの強化材や充填剤は、単独でも、2種類以上を混合しても用いることができる。

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を達成しない範囲で、ヒンダードフェノール、ハイドロキノン、オキエーテル、ホスファイト類およびこれらの置換体などの酸化防止剤や熱安定剤、レゾ

ASTM D638に準じて測定した。

(単位 g/10分)

(2) 衝撃強度(ノッチ付アイソジット衝撃強度)

ASTM D256に準じて測定した。試験片の厚みは1/8インチである。

(単位 kg·cm/cm)

(3) 相溶性

引張強度率測定用の試験片を何回も屈曲させて相分離を内服で判断した。

「変性エラストマー製造例1(変性水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体)」

水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体(泡化成形、商品名:タフテックH1041)

100重量部に対し、1-アクリロイルベンゾトリアブール1.0重量部、t-ブチルハイドロペオキサイド(日本油脂製)0.3重量部を添加し、ドライブレンドで均一に混合した。この混合物をスクリュー式押出機で、シリンダー温度250℃で混練しながら反応させ、ペレット化し、変性エラストマーを得た。

「変性エラストマー製造例2 (変性水銀スチレン
・ブタジエンプロック共重合体)」

変性エラストマーの製造例2において、変性剤として無水マレイン酸1.0重量部を用いた以外は同様に行ない変性エラストマー②を得た。

ポリフェニレンエーテル (PPE) 樹脂の製造法

製造例1

窒素で置換した、酸素吹込み装置、冷却用コイル、攪拌機を備えた反応器に、臭化第二銅32.2g、ジーローブチルアミン66.6gとトルエン24.1Lに2,6-キシレノール5.25kg溶解させたものを混合添加し、均一に溶解した後、酸素を急激に吹込みながら反応容器内温を30℃に保ったまま90分間重合した。重合終了後、トルエン18Lを添加し、反応を停止させた。得た生成高分子物を遠心分離し、重合体溶解相を取出し、攪拌しながらメタノールを徐々に添加した。分別後、乾燥し、極限粘度0.50のPPE樹脂を得た。

実施例1

PPE100重量部にヘキサメチレンジアミンを1.0重量部添加して、押出機で熔融温度320℃で熔融混練した。このPPE100重量部と変性エラストマー①30重量部とをドライブレンドし、押出機で熔融温度290℃で熔融混練して組成物を得た。この組成物を射出成形し、試験をした。この結果を表1に示す。

実施例2

実施例1において、変性エラストマー②に代えて変性エラストマー②を用いた以外は同様に行なった。結果を表1に示す。

実施例3

実施例1の組成物にポリアミド樹脂20重量部をドライブレンド後、熔融混練して同様に試験した。結果を表1に示す。

比較例1

未変性のPPEの物性を示す。

比較例2

実施例1において、未変性のPPEを用いた以外は同様に行なった。結果を表1に示す。

【発明の効果】

本発明の組成物は、各成分の相容性が良く、各成分の単体樹脂に比べて、耐衝撃性、耐薬品性、耐熱性、成形性が改良された組成物が得られる。

特許出願人 宇部興産株式会社

表1

		実施例3			実施例2			実施例1			比較例1			比較例2		
		実施例3			実施例2			実施例1			比較例1			比較例2		
		実施例3			実施例2			実施例1			比較例1			比較例2		
PPE樹脂	アミノ化合物	変性エラストマー①	変性エラストマー②	ポリアミド	アイソブチレン樹脂	(kg/cm ²)	(kg/cm ²)	アイソブチレン樹脂	(kg/cm ²)	(kg/cm ²)	未変性	○印	未変性	○印	未変性	○印
1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—	—	1.00	1.00	1.00	—	○	—	—	—	—
						—	—				—	○	—	—	—	—
						—	—				—	○	—	—	—	—
						—	—				—	○	—	—	—	—
						—	—				—	○	—	—	—	—
						—	—				—	○	—	—	—	—

※印: アイソブチレン樹脂を添加したことと示す。
○印: 相容性が良好なことを示す。